


第二章

文獻回顧

2.1 表面接觸角介紹

眾所周知，奈米材料科學與工程已經成為世界性的研究焦點，而在研究奈米材料的表面特性時，往往要涉及濕潤接觸角這個概念。此段文章即在說明表面接觸角的相關事宜。

2.1.1 液滴濕潤表面現象



當液體濕潤固體表面時，原本氣/固的界面被液/固的界面所取代，此時氣/固界面與液/固界面的張力差稱為「濕潤張力」。當氣/固的界面張力大於液/固的界面張力差時，也就是固體和液體間吸引力大於固體和氣體間吸引力，則固/氣間的界面張力會將液體和固體的界面拉伸。換句話說，被濕潤的固體表面與液滴間有較低的界面張力，因此液體會在固體表面擴張。當液體滴在固體表面上達熱力學平衡時，固體表面和液滴切線的夾角就是所謂的表面接觸角 (Contact Angle)。假使表面接觸角小，如水滴在玻璃基板上的情形，表示液體容易濕潤固體表面；但是如果表面接觸角像水銀滴在玻璃基板上那麼大，代表液體不容易濕潤固體表面。

濕潤張力與表面接觸角的關係可用楊氏方程式(Young's Equation) [2]:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

圖2.1為示意圖，其中 γ_{LV} 表示液體與氣體之間的界面張力， γ_{SV} 表示固體與氣體之間的界面張力， γ_{SL} 表示固體與液體之間的界面張力，而 θ 為液體與平面的表面接觸角。

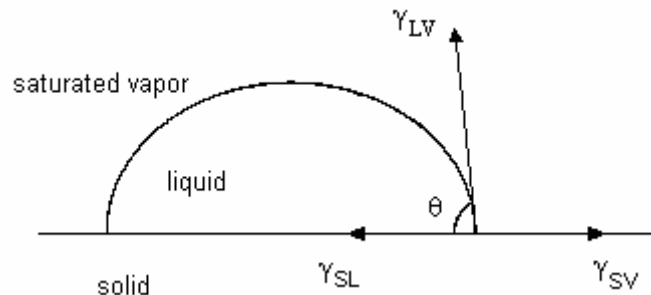


圖2.1 液滴表面張力示意圖 [2]

從固/氣的界面張力觀點來看，當表面接觸角越小，那麼餘弦函數會越大，則固/氣界面張力也會越大，此時表示固體容易被濕潤；而當表面接觸角越大，則固/氣界面張力則是越小，那麼表示固體不易被濕潤。考慮兩個極端的情形，當液體接觸角為 0° 時，表示液體能完全的濕潤於固體表面；而當表面接觸角為 180° 時，則代表液體完全不能濕潤於表面。

2.1.2 表面接觸角量測

表面接觸角的量測可以分為靜態接觸角 (Static Angle) 及動態接觸角，動態接觸角可分為前進角 (Advancing Angle) 以及後退角 (Receding

Angle)。靜態接觸角是將微量液滴置於待測表面，並在表面形成熱力學平衡時的表面接觸角；前進角是利用微量針筒將液滴置於待測表面，接著以一定速度將液滴加大，在液滴由小變大的過程中所記錄角度的平均值，以 θ_A 表示；後退角也是利用微量針筒將液滴置於待測表面，但是以一定速度將液滴往回吸，在液滴由大變小的同時所記錄角度的平均值，以 θ_R 表示。

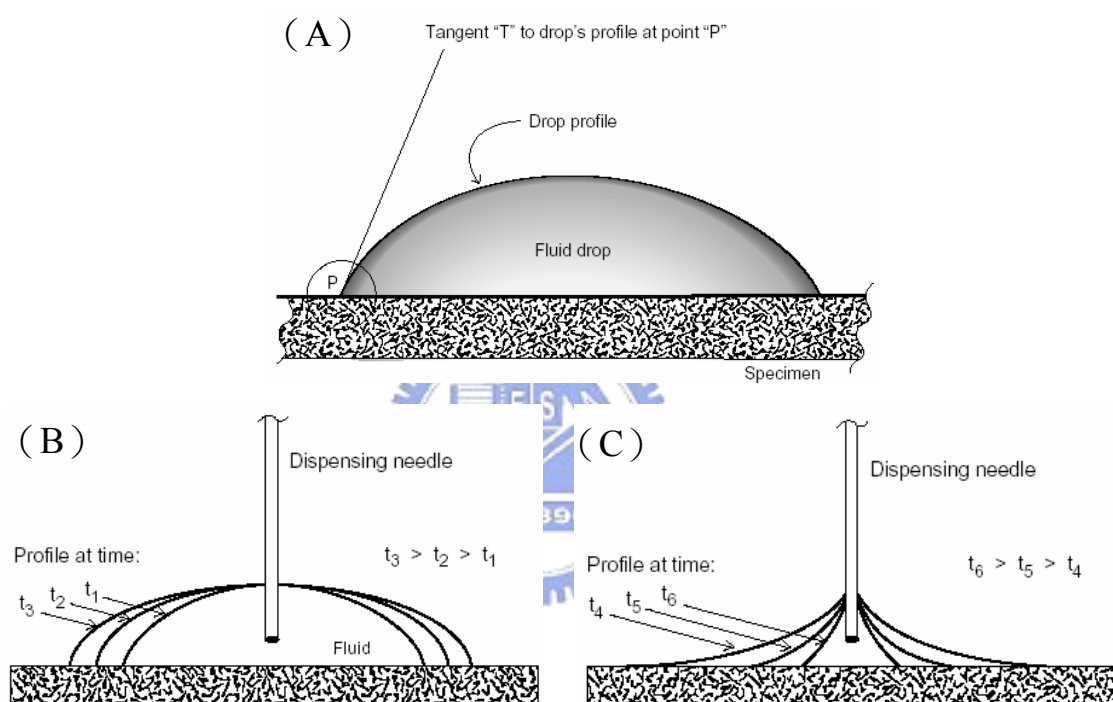


圖 2.2 表面接觸角量測示意圖 [3]

(A) 靜態接觸角；(B) 前進角；(C) 後退角

量測表面接觸角時應注意幾個問題：系統平衡時間及溫度的恆定。當系統未達平衡時，表面接觸角會變化，此時所得的角度為動態接觸角，而動態接觸角對於一些黏度較大的液體在固體平面上的流動或鋪展有重要意義（因黏度大，所以平衡時間也較長）。同時，對於溫度變化較大的系統，

會因為表面張力的變化，而使得表面接觸角也會改變。

2.1.3 遲滯角

所謂遲滯角 (Hysteresis) 是前進角 (θ_A) 及後退角 (θ_R) 的角度差，以 H 表示：

$$H = \theta_A - \theta_R$$

考慮有一液滴存在於一個平坦且均勻相的表面上，此時若再注入些微的液體，則會使得液前往前滑動，但表面接觸角還是保持一樣；若是吸取些許的液體，使液前往後退，此時表面接觸角仍會保持相同，也就表示此表面的遲滯角等於零。但並非所有表面都如想像中的平坦且均勻相，一旦液滴所接觸的表面由不同成分組成，就容易有遲滯角的產生。

影響遲滯角的主要原因有兩個，一是表面粗糙 (Rough)，在加入及吸取液體時，粗糙的表面會使得液前移動不均勻，如此一來，所測得的接觸角就會有所不同。

另一影響遲滯角的原因是表面非均勻相 (Heterogeneous)，實驗證明，前進角會反應出與液體親和力較弱的表面特性，因此 θ_A 較大；而後退角則是會反應出與液體親和力較強的表面性質，因此 θ_R 較小。如果表面是由與液體親和力相差很大的兩相組成，那麼遲滯角就會很大。

雖說表面呈現粗糙或是非均勻相時會有遲滯角的產生，但若從分子的角度來看，其實所有的表面都是粗糙且非均勻的，因此我們猜想可能會有

一個粗糙度及非均勻相的最低限度以致於會有遲滯角產生。

由使用有機顏料的實驗可知^[4]，當粗糙的皺摺小於 100 奈米時，就幾乎不會有遲滯角的產生。但隨即有文獻^[5]表示此低限值應該會比 100 奈米小，而且與系統的類型及粗糙的型態有關。

在研究非均勻表面所帶來的遲滯角時，則是使用有條紋的簡單模型來討論^[6]。在這個實驗中可以發現到當液滴置於兩相的邊界時才會有遲滯角的產生，且此時的液前會稍微扭曲，所以決定性的問題應是在於如何使液前的曲線平滑。一般來說，若是整個液滴可以處於同一種材料上，那麼液前曲線就越平滑，也就是遲滯角會較小，因此遲滯角的大小與表面上兩相間的分布情形有很大的關聯。



2.1.4 滾動角

除了遲滯角，滾動角 (Sliding Angle) 也可作為評價表面潤濕性的另一指標，通常以 α 表示。因為地球的重力作用，使得液滴在傾斜的固體表面有下滑的趨勢。並隨著固體表面傾斜角的變大，液滴沿斜面方向的下滑分力也會不斷增大，當傾斜角增大到某一臨界角度時，液滴會從固體表面滑下來，這時的臨界角就是液滴在此種固體表面的滾動角。滾動角越小，固體表面的疏水性能越好。

觀察水滴在表面的滾動現象時，滾動角與遲滯角代表著相似的意義。

當表面是粗糙的或是組成成分對液滴的親和力相差大時，遲滯角就會較大，此時在表面上的液滴就不易滾動，那麼滾動角相對也較大；當表面是平坦的或是組成成分對液滴的親和力皆不大而且相似時，遲滯角會較小，此時水滴在表面上較容易滾動，因此滾動角也較小。

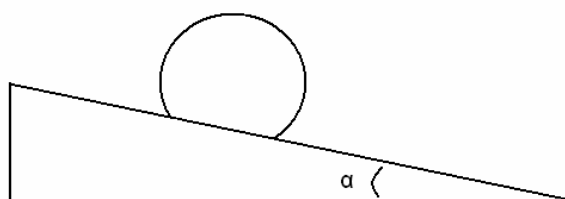


圖2.3 滾動角量測示意圖^[3]

2.1.5 超疏水條件

一般來說，當表面的水滴接觸角大於 90° 而小於 150° 時，則可稱為「疏水表面」(Hydrophobic Surface)；但若是表面的水滴接觸角大於 150° ，且滾動角小於 10° 時，則可被稱為「超疏水表面」(Super-Hydrophobic Surface)。

2.2 超疏水材料

2.2.1 自然界的存在的超疏水現象介紹

達爾文說過「物競天擇，適者生存」，生物界的各種生物都衍生出特有的生存本領，也就是說動植物都有其優越的地方值得人類學習，而疏水界面是很多生物都存在的一種有意思的現象，本段文章將就自然界的超疏水現象做一解說。

2.2.1.1 蓮花效應原理和應用

宋朝文人周敦頤曾在「愛蓮說」盛讚蓮花是出淤泥而不染，花之君子者也，後來的文人往往以這句話形容一個人的人品高潔，處在渾濁惡劣的環境中還能潔身自愛，不被環境所污染。而科學家也觀察到蓮葉具有疏水、不吸水的特性，落在葉面上的雨水會因表面張力的作用形成水珠，換言之，水與葉面的表面接觸角（Contact Angle）會大於 150° ，如圖 2.8，亦即水滴在此種表面不會散開，而會形成水珠，只要葉面稍微傾斜，水珠就會滾離葉面。因此，經過一場傾盆大雨，蓮葉的表面總是能保持乾燥；此外，滾動的水珠會順便把一些灰塵污泥的顆粒一起帶走，達到潔淨的效果，這就是蓮花總是能一塵不染的原因。



圖 2.4 蓮葉之超疏水現象^[7~8]

世人對蓮葉的這些特性並不陌生，但真正有系統地研究與分析卻是最
近幾年的事。1997 年，德國波昂大學的植物學家 Wilhelm Barthlott 針對這
個特殊現象進行了一系列的實驗，發現了上述蓮花的超疏水性
(Superhydrophobicity) 與自我潔淨 (Self-Cleaning) 的關係，因此創造了
「蓮花效應」(Lotus Effect) 一詞，同時也擁有這個商標的專利權。從此以
後，蓮花效應就成了奈米科技最具代表性的名詞。

從巨觀上來觀察蓮葉，或許跟其他植物的葉子沒有特別不同的地方，
但若從微觀的角度觀察蓮葉的表面物理結構及化學組成，會發現蓮葉的表
面具有大小約 5~9 微米細微突起的表皮細胞(Epidermal Cell)，表皮細胞上
又覆蓋著一層纖毛狀盤交錯結的蠟質結晶(Wax Crystal)，如圖 2.9。蠟質結
晶本身的化學結構具有疏水性，為一疏水性的碳氫化合物化學物質，所以
當水與這類表面接觸時，會因表面張力而形成水珠，再加上葉表面的細微
結構之助，使水與葉面的接觸面積更小而表面接觸角變大，因此加強了疏

水性，同時也降低污染顆粒對葉面的附著力。同時，由於表面的粗糙度使液體所接觸的表面不完全只有葉面，而是一個混合界面：部分為葉面，部分為空氣。因為將空氣保留在突起物間的底部，液滴與粗糙孔隙間的空氣無黏著濕潤的現象，使得外在的污物或液體無法完全沾附於蓮葉上；被侷限在這奈米粗糙層中的空氣，其情形猶如在蓮葉表面形成一層氣墊（Air Cushion），污物或液體是由空氣所支撐著；使灰塵和蓮葉的接觸面積減少，因此減少了灰塵和蓮葉間的吸附力量。當水滴由葉面上滾過時，由於灰塵和水滴間的接觸面積大，灰塵粒子和水滴間有較強的吸附力，所以很容易就被水滴帶走。這就是蓮花為何能出污泥而不染了。由於蓮葉表面同時擁有這種奈米尺寸的物理結構與疏水性的化學組成，因此才具有自潔的功能。

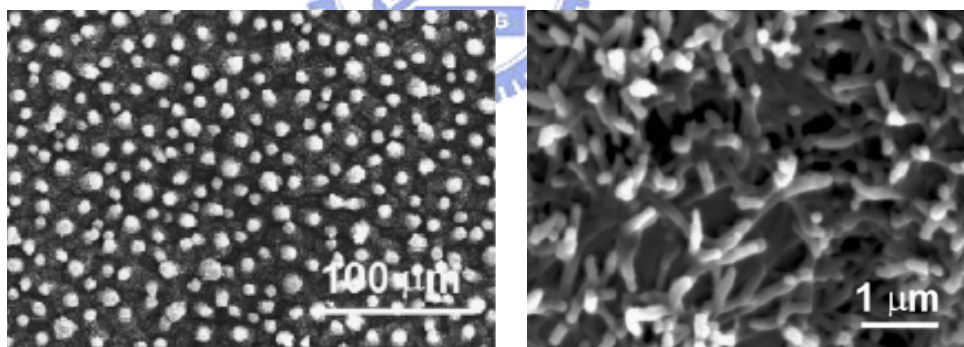


圖 2.5 表面之臘質結晶^[9]

事實上，表面細微的奈米結構在自潔功能上扮演著關鍵的角色。以蓮葉為例，水珠與葉面接觸的面積大約只佔總面積的 2~3%，若將葉面傾斜，則滾動的水珠會吸附起葉面上的污泥顆粒，一同滾出葉面，達到清潔的效

果，如圖 2.6；相形之下，在同樣具有疏水性的光滑表面，水珠只會以滑動的方式移動，並不會夾帶灰塵離開，因此不具有自潔的能力。

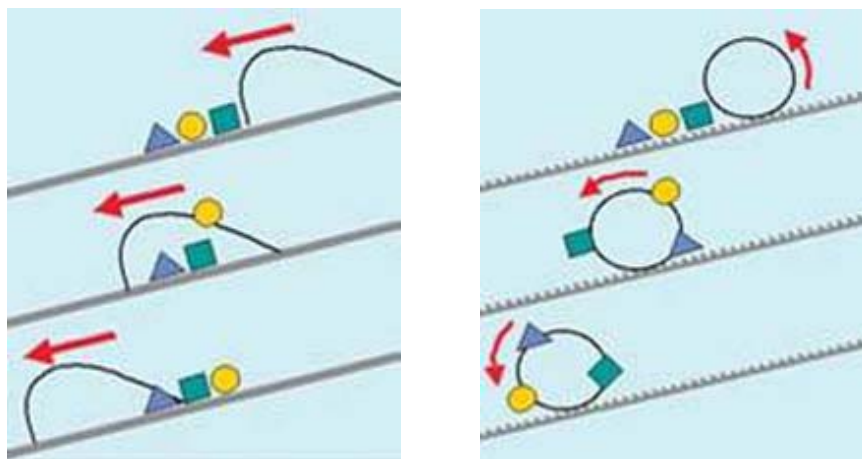


圖 2.6 滾動水滴清潔蓮葉表面示意圖

在自然界中，植物總是暴露在各種污染源當中，例如灰塵、污泥，及有機的細菌、真菌等。蓮葉上複雜的奈米與微米級結構除了有自潔的功能外，還可以防止受到細菌、病原體的感染，只要經過一場大雨的洗禮，就能恢復煥然一新。目前蓮花效應的概念主要是應用在防污防塵上，透過人工合成的方式，將特殊的化學成分加入塗料、建材、衣料等等，使其具有某些程度的自潔功能，以實現拒水防塵的目的。

2.2.1.2 水黽現象和未來應用

大陸中科院化學所江雷研究員在仿生研究領域取得了新進展，他們最近一項「水黽腿疏水機制的研究」結果揭示了一種常見生活在池塘、河流和溪水表面的昆蟲水黽，可在水面行走而不沉這一神奇的自然奧秘。牠們

為何能夠毫不費力地站在水面上，並能快速地移動和跳躍？依研究表明，水黽的這種優越的水上特性，並不是像以前學者認為依靠的是分泌的油脂所產生的表面張力效應。而是利用其腿部特殊的微米與奈米相結合的結構來實現^[10]，水黽的腿部有數千根按同一方向排列的多層微米尺寸鋼毛，這些像針一樣的微米剛毛直徑多不足3微米，表面上形成螺旋狀奈米結構的溝槽，吸附在溝槽中的空氣形成氣墊，就是一個超疏水的表面。由於水黽腿的超疏水特性，對具有特殊微奈米結構的水黽腿的力學測量表明，僅一條腿在水面的最大支持力就達到了其身體總重量的15倍（如圖2.7）。正是這種超強的負載能力使得水黽在水面上行動自如，即使在狂風暴雨和急速流動的水流中也不會把腿弄濕，且也不會沉沒。這項研究成果發表在2004年11月出版的《NATURE》雜誌上，並立即被《SCIENCE》等雜誌轉載。這個發現將來可用於新型防水紡織品的生產，有助於設計出新型水上交通工具。

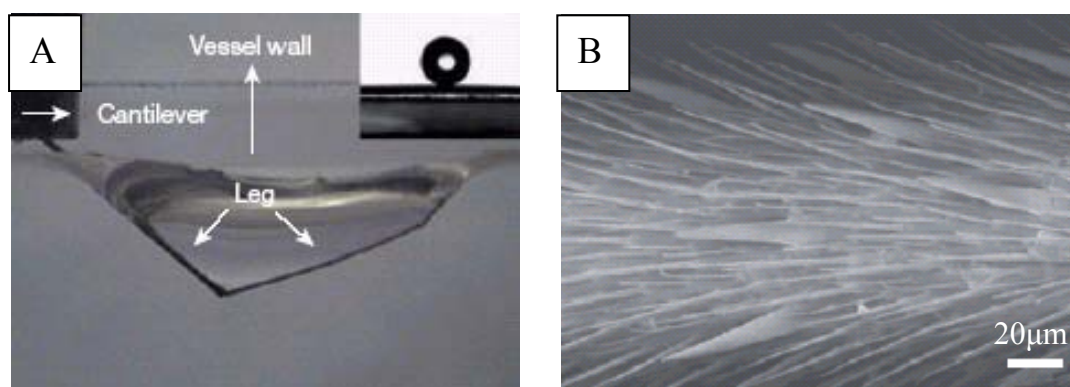


圖2.7 水黽之超疏水現象

(A)水黽腿部刺穿水面影像，接觸角為 167° ；(B)水黽腿部SEM影像^[10]

2.2.1.3 其他的大自然現象

表面超疏水和自清潔的特性不僅存在於蓮花葉面上，在動物皮膚及許多其他植物葉子中亦都得到驗證，部份的植物與雁、鴨等動物亦有類似的自清潔機制。鴨子、鵝常在水中活動，可是卻不見他們的羽毛被水打濕，因為鴨毛或鵝毛的排列非常整齊，而且毛與毛之間孔隙極小，小到奈米尺寸，所以水分子也無法穿透層層排列的毛。而雁鴨的羽毛表面主要組成成份亦為油脂類，羽毛的層狀微結構中又藏有空氣，所以雁鴨即使在水中也不會弄濕羽毛，也不會造成其飛行時的阻力，更可藉此來降低與空氣間的摩擦力，使飛行時更省力。蝴蝶翅膀的微小構造皆有像蓮花般的粗糙結構，粗糙度較均勻，經光照反射形成亮麗的顏色與奈米粗糙度有相當的關聯性，



2.2.2 超疏水原理和機制

由以上的大自然現象，我們可得知要達到超疏水現象必須施以一疏水性材料^[11]，疊加於粗糙表面基材，現階段而言，利用氟系（i.e. PTFE）或矽氧烷系列（i.e. Silane）等分子薄膜塗布的方式製作疏水材料表面，是最為簡單且普遍的方式。氟系材料之所以可以成為超疏水材料是因為氟的原子尺寸最小，電負度大（Electronegativity），再加上低極化特性（Low-Polarizability），使得當氟原子裸露在表面時，彼此之間有較強的排斥力，因此分子間作用力弱，導致此表面疏水^[12]。而矽氧烷系列是因為主

鏈的柔軟性大，分子間作用力比主鏈是碳的化合物弱的多，因此可使表面得以呈現疏水性質^[13]。

2.2.3 超疏水表面粗糙度

基材表面的疏水功能來自於表面的化學材料及粗糙表面，然而粗糙度該如何計算或製作，學者提出下列理論加以說明。關於液體在基材表面上接觸角的推算，最早首推楊氏方程式(Young's Equation)^[2]：

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

要注意的是，此公式對於接觸角之推算僅適用於平坦且均勻相 (Homogeneous) 表面之基材。對於粗糙 (Rough) 或非均勻相 (Heterogeneous) 的表面，則又衍生出兩個理論推算液體在粗糙基材表面之接觸角，分別是Wenzel及Cassie理論。

1936年由Wenzel發表的理論 (Wenzel's Theory)^[14] 主在說明液滴完全接觸在粗糙表面而形成濕潤表面 (Wetted Surface) 的情形：

$$\cos \theta_w = r \cos \theta$$

其中 θ_w 表示遵循Wenzel's Theory表面的液滴接觸角， θ 表示在同一種材料但為平坦表面的表面接觸角， r 表示粗糙因子 (Roughness Factor)，為實際表面積與投影面積的比率 ($r > 1$)。並可推測，當 θ 小於 90° ，則 θ_w 會因為粗糙度增加而變小；若 θ 大於 90° ，那麼 θ_w 會因為粗糙度的增加而增大。



圖2.8 Wenzel's Theory的表面示意圖^[15]

因為液滴是完全接觸在固體表面上，因此固體表面的粗糙度對於液滴在表面的滑動情形有極大影響。液滴在遵循Wenzel's Theory的表面上是不容易滑動的，換句話說，液滴的前進角與後退角將會相差很大，而且粗糙度越大時，液滴會更不容易滑動，如此一來前進角與後退角的差距將會更大，於是，遵循Wenzel's Theory的表面，當粗糙度增加，遲滯角將會更大。

另一推算液體在非均勻相表面之接觸角的是在1948年由Cassie所發表的理論（Cassie's Theory）^[16]：

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2$$

θ_c 表示遵循Cassie's Theory表面的液滴接觸角， f_i 是表示表面成份一及成份二所佔的比例（ $f_1 + f_2 = 1$ ）， θ_i 則表示由表面成份一及成份二所做成平坦表面的表面接觸角。由上式可知，在非均勻相表面上的液體接觸角會受表面成份一及成份二所佔的比例影響。

由蓮葉表面可知，超疏水表面多是由固體表面與被粗糙表面所侷限的空氣所組成的複合表面（Composite Surface），因此以成份一來表示固體表

面，成份二則是代表空氣，又因為空氣與液滴的接觸角皆為 180° ，因此將 θ_2 等於 180° 代入公式中，再代入 $f_1+f_2=1$ ，則可整理成^[16, 17]：

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 - 1$$

這種複合表面會因為有空氣的成份而比純粹的粗糙表面或是由兩種固體成份所組成的表面來的更疏水。

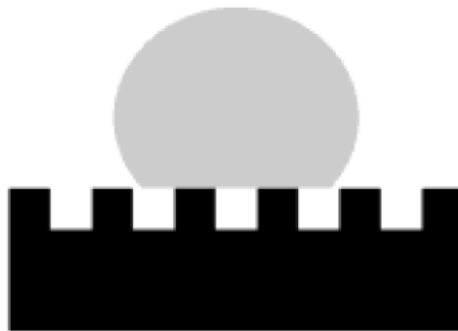


圖2.9 Cassie's Theory的表面示意圖^[15]

因為液滴並不是完全接觸在固體表面上，而是被大量侷限在表面的空氣及少部分的固體所撐住，而會有多少空氣被侷限則是由粗糙度所控制，因此固體表面的粗糙度對於液滴在表面的滑動情形有極大影響。液滴在遵循Cassie's Theory的表面上是極容易滑動的，也就是說，液滴的前進角與後退角相差並不多，而且粗糙度越大時，液滴會因為被侷限的空氣更多而更容易滑動，如此一來前進角與後退角的差距將會更小，於是，遵循Cassie's Theory的表面，當粗糙度增加時，遲滯角將會減小。

綜觀以上兩種預測表面接觸角之公式，不外乎是在探討基材表面結構（表面粗糙度）與表面接觸角之關係，基本的精神仍在於固/液/氣三相間

的界面張力大小造成表面接觸角度的變化。簡單的說，就是液體與氣體之間，以及液體與固體之間的界面張力要大，而且液/固間的界面張力要大於氣/固間的界面張力，如此才能將液體與基材表面之接觸面積降至最低，減少與基材間之吸附作用力，並彷彿被氣體「支撐」般，「懸浮」在基材表面，才能達到超疏水表面之需求。理想結構中，超疏水表面粗糙層之結構以針狀或圓錐狀為佳，且一顆水滴底下平均至少要有100個針點，如此才能達到超疏水之表面結構要求，不過這種結構在實際情形上很難實現，即使真的做到了，由於其本身之結構即較為脆弱、易破碎，很有可能以外力輕輕擦拭就會造成結構破壞，故磨耗性不佳、疏水性不耐久等問題。



2.2.4 製備超疏水表面方法

文獻上有關表面粗糙度製備之方法有很多，以下整理分類幾種常見之方式來加以介紹。

(1) 溶膠-凝膠法 (Sol-Gel) ^[18]

將無機烷氧化物經水解、縮合後會形成大小不同的奈米粒子，將其塗布於基材上，經烘乾後即形成粗糙表面（如圖2.10），此方法之優點為可藉由改變反應條件之濃度、溫度、時間、催化劑種類及含量以及水含量等變因來控制生成粒子之大小。但製程控制複雜度較高、時間較長，使其不易有效控制。

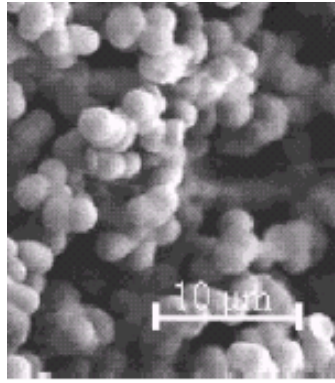


圖2.10 以Sol-Gel法製備超疏水表面^{【18】}

(2)電漿法 (Plasma)^{【19】}

此方法較前述方式乾淨、快速、省能，且可形成較緻密且連續之粗糙面，作法為將氣體分子經高溫、低壓製程後而激發、釋放解離出之高能量離子、電子及自由基等混合物質在高速下撞擊基材表面所形成之粗糙面（如圖2.11），要注意的是，作用時間長短會影響基材表面粗糙程度。若選擇氣體為含有低表面能材料（如氟化物）之物質，則可直接得到超疏水表面，而此方法受限於腔體（Chamber）之容量大小，故較適合小面積基材之表面改質處理。

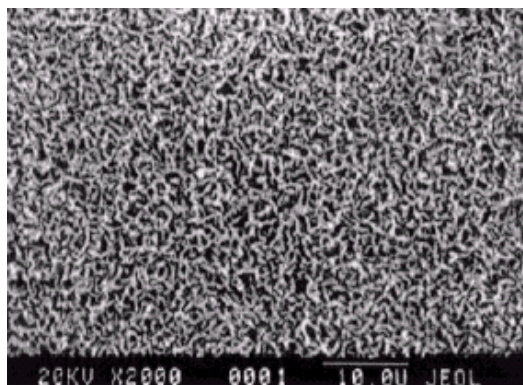


圖2.11 以電漿法製備超疏水表面^{【19】}

(3) 氧化還原法^[20]

陽極金屬基材經電解而解離離子、電子，於表面製備成一氧化金屬粗糙表面，或陰極表面還原成金屬而附著於其上（如圖2.12），電極材料多為鋁基材或其他貴金屬之處理，均勻性、附著性佳為其優點，需注意氧化還原電位（電極材料特性）、時間控制等會影響表面型態是否為連續、緻密粗糙結構，另耗電量大、成本高為其缺點。

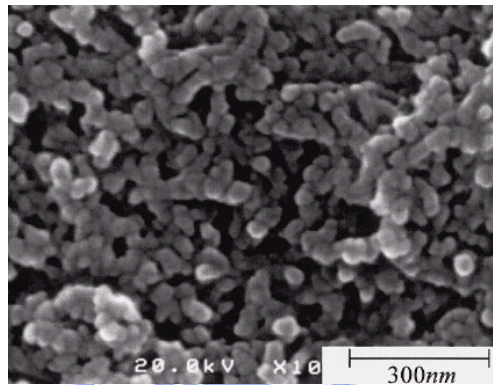


圖2.12 以氧化還原法製備超疏水表面^[20]

(4) 微影法 (Lithography)^[7, 21]

先將基材覆上一層光阻，再覆蓋事先成像 (Pattern) 之光罩來進行曝光，經移除光罩、顯影後，基材表面之微結構圖案即形成（如圖2.13），此法與上述第五種方法均可利用不同之圖案來製備出多樣化的表面微結構，如圓形、正方形及長方形，甚至微結構深度等都可有效控制，現有討論粗糙度與表面接觸角之關聯性的文獻報導中多採用此法來製作出各式各樣之粗糙表面。

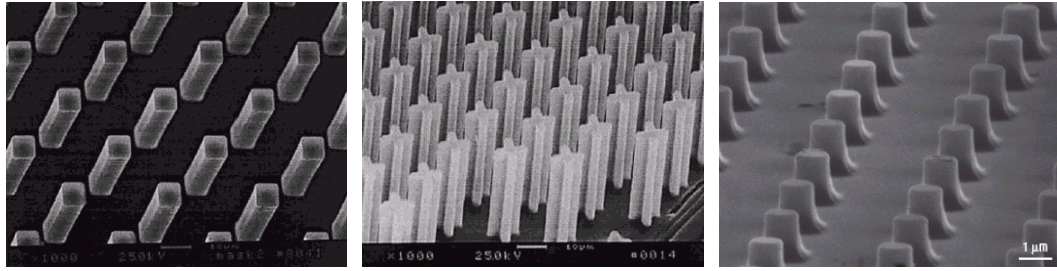


圖2.13 以微影法製備超疏水表面【7·21】

2.2.5 超疏水之應用

物體具表面自清潔之功能（蓮花效應）是奈米科技時代最廣為討論的研究課題，處理材料表面使其具備超疏水的特性是科學家所追求的目標，例如：人們所穿著的衣物、鞋子等配件能夠不沾水；衛浴玻璃及廚房磁磚的防霧自清潔功能；大樓帷幕玻璃或外牆之塗料開發或汽車前擋玻璃、兩旁照後鏡的疏水防污；高科技數位產品如行動電話、PDA、電腦鍵盤及周邊設備、飛機表面、太陽能電池面板，甚至遠在深山中的衛星天線。若在上述基材表面處理形成超疏水表面，便可保持其清潔特性，以降低清潔維護成本，提高產品品質及效能。部分疏水研究報導亦指出，若將此處理技術應用在船艦與飛行器之外殼上，則可降低因阻力所造成的燃料消耗及廢氣污染，可謂省能節能又環保。綜觀以上應用可知，物體表面之超疏水性質，將對未來各種不同領域應用造成極大的助益。

2.2.6 超疏水未來發展

近年來自清潔塗層材料發展在市場上備受矚目，自清潔產品功能及應用符合 21 世紀人類對於一般民生產品降低維護成本及提高產品品質之市場需求。在自清潔塗層材料研究中發現，藉由粗糙表面形成氣墊 (Air Cushion)，再加上低表面能材料的輔助，可使塗層材料具仿生自清潔功能，其水滴的表面接觸角可大於 150° ，得以降低水滴及油滴之沾附。故開發同時具有透明、疏水、疏油、高硬度、耐久耐候之多功能性塗層材料將是一大挑戰。



2.3 各 pH 值液體超疏水現象之文獻介紹

2.3.1 對各 pH 值液體超疏水性質的研究

提到超疏水的表面最具代表性的，除了蓮葉就是含氟系的高分子，但即便是具有化學阻抗性的 PTFE 也鮮少有文獻提到在酸性及鹼性液體的表面接觸角^[23]。至於其他超疏水表面也多是討論液滴在酸性或是鹼性時的表面性質，極少同時討論此兩極端時的表面性質，因此我們特地介紹在 pH 1~14 皆可達到超疏水性質的文獻。

2.3.2 表面為奈米結構的碳膜^[22]

2003 年大陸中科院化學所江雷研究員使用陰極氧化鋁模版（Anodic Aluminum Oxide）擠壓 Polyacrylonitrile（PAN），製成如圖 2.14 的奈米針狀纖維結構。接著再將此 PAN 的針狀纖維表面先後以 220 及 900°C 高溫各處理 1 小時，目的是使 PAN 先行開環反應，在保持針狀結構的形貌下進行石墨化，使表面成為石墨的針狀奈米結構。

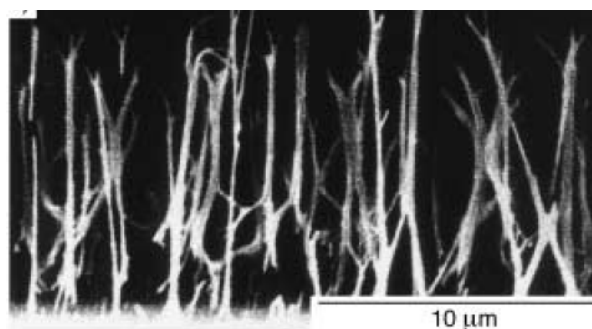


圖 2.14 PAN 針狀纖維的側面影像^[22]

平面 PAN 薄膜的中性液體接觸角為 100.8° ，製成奈米針狀結構後則可達到 173.8° ，但對於酸性及鹼性的液體皆不足以達到超疏水狀態。反觀石墨結構的碳具有優良的熱穩定性及抗化學性，因此可在酸性或鹼性的狀態使用，但是各 pH 值液體的表面接觸角也只有 $80\sim 85^\circ$ ，也不足以稱為超疏水表面。因此才使用加高溫的方式將 PAN 奈米針狀結構變成石墨的奈米針狀結構。由圖 2.15 的 SEM 影像可得知，石墨化後的表面仍保有粗糙度，並不因為經過高溫的處理而使粗糙表面崩垮。

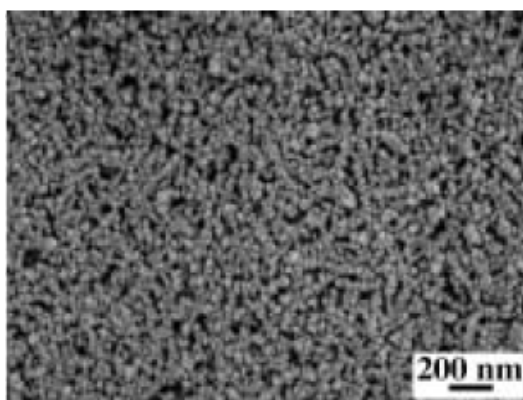


圖 2.15 石墨化後粗糙表面的 SEM 影像^[22]

將石墨化過後的粗糙表面使用各 pH 值的液滴量測表面接觸角，在 pH 7 的水滴接觸角為 161.2° ；pH 1 的液滴接觸角為 158.9° ；pH 14 的液滴接觸角為 159.3° ，圖 2.16 為水滴在粗糙表面上的影像。接著將各 pH 值液滴所量測得到的表面接觸角整理成圖 2.17，在儀器的誤差範圍內，液滴的表面接觸角都保持在 $154.1\sim 164.2^\circ$ 間，皆是呈現超疏水狀態。由此可確認此石墨化的粗糙表面在使用酸性及鹼性的液滴時，也可以保持超疏水的性質。

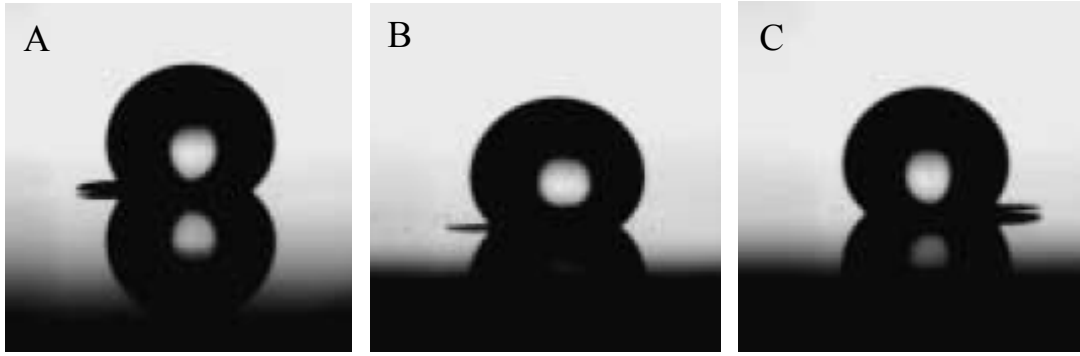


圖 2.16 不同 pH 值液滴在石墨粗糙表面的影像^[22]
 (A) pH 7 : 161.2° ; (B) pH 1 : 158.9° ; (C) pH 14 : 159.3°

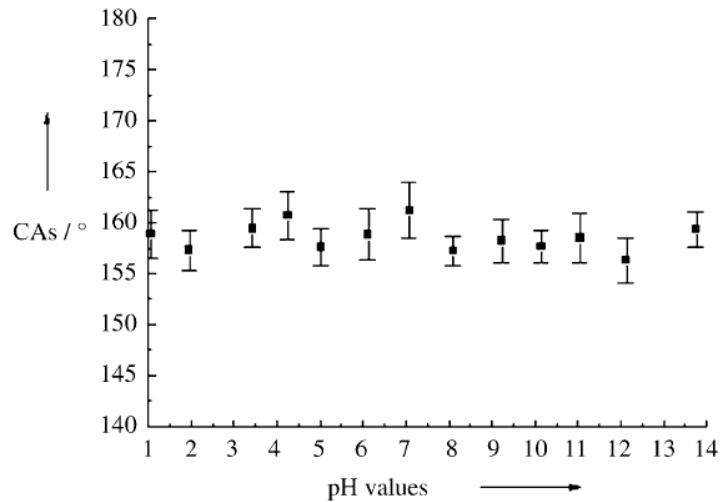


圖 2.17 石墨粗糙表面使用各 pH 值液滴時的表面接觸角^[22]

表面達到超疏水的主要原因是因為奈米尺寸的纖維將空氣保留在空隙中，使得液滴接觸由石墨纖維及大量空氣所組成的複合表面，因此液滴是由空氣撐住，得以呈現出超疏水現象。再加上表面固體的部份是由具良好的抗酸耐鹼性質石墨纖維組成，因此對於酸性及鹼性的液體也有超疏水表現。另外若將此表面浸入酸性或鹼性的液體中 24 小時，乾燥後的表面對中性液體的接觸角仍是保持在 150° 以上，表示此表面的確具有抗酸耐鹼性。

一般說來，要製備抗酸耐鹼性質的表面時，最先被想到的材料是含氟或是含矽的化合物，但在這個各 pH 值液體皆可超疏水的表面上，卻使用了不含氟或是矽氧烷類化合物的材料，可說是開創新穎超疏水材料的里程碑。

2.3.3 表面使用含氟或含矽化合物^[23]

2005 年大陸中科院蘭州物理化學所 Weimin Liu 研究員使用 NaOH 在鋁及鋁合金的表面製造出粗糙度，接著在鋁的粗糙表面以旋轉塗布的方式覆蓋上 Perfluorononane (C_9F_{20})，在鋁合金的粗糙表面則是塗布 Poly(dimethylsiloxane) vinyl terminated (PDMSVT)，再將這 2 個覆蓋不同化合物的表面以 80°C 回火兩小時，完成後的膜厚約為 2 ± 1 奈米。

鋁及鋁合金在尚未製造出粗糙度之前，會因為表面有氧化層而呈現出親水的狀態，水滴的表面接觸角為 67° ，但改質後的表面因帶有氟或矽化合物使得可以達到超疏水的狀態，被氟所改質的鋁表面水滴接觸角為 168° ，而含矽鋁合金表面的水滴接觸角則為 161° 。

使用中性液體時兩者的接觸角相差並不大，但若使用酸性或鹼性的液滴來量測表面接觸角，會發現兩者之間仍有差異。由圖 2.18 可清楚看到表面覆矽化合物的鋁合金在液滴為 pH 1~14 時的表面接觸角變化不大，皆在 $160\sim 162^\circ$ 間；被氟矽化合物所改質的鋁表面就會因液滴的 pH 值不同而有不同的表面接觸角，在液滴為 pH 1~3 時，接觸角保持在 155° ，在 pH 4~7 表

面接觸角變動最大，是 157~168°，當液滴 pH 值在 7 以上時，表面接觸角則保持在 168°。但不管是鋁還是鋁合金，也不管是使用何種 pH 值的液體，全部都是超疏水表面。另外若將這此兩表面浸泡入酸性、鹼性及中性的液體中數小時，乾燥後的表面對水滴的表面接觸角仍無變化，表示此兩表面和前一篇文章所製造出的表面一樣，也具有抗酸耐鹼性。

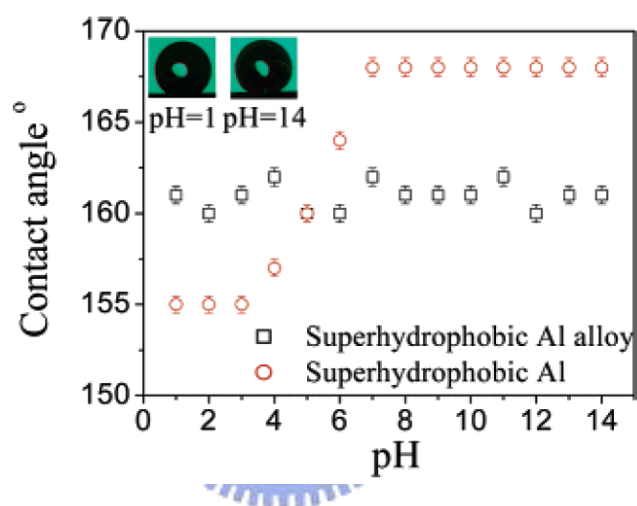


圖 2.18 鋁及鋁合金粗糙表面使用各 pH 值液滴時的表面接觸角 [23]

可以呈現出超疏水性質的主要原因有二，除了使用含氟或含矽的化合物之外，另一個原因則是表面形貌的影響，由圖 2.19 可以看出，在鋁及鋁合金表面被 NaOH 所製造出的粗糙度，是結合了微米及奈米級的粗糙度，和蓮葉的表面結構相同，這種結構與前一篇文章相同，都會將大量的空氣保留在空隙中，接著再輔以本就疏水的含氟及含矽化合物，使得可以達到各 pH 值的超疏水狀態。

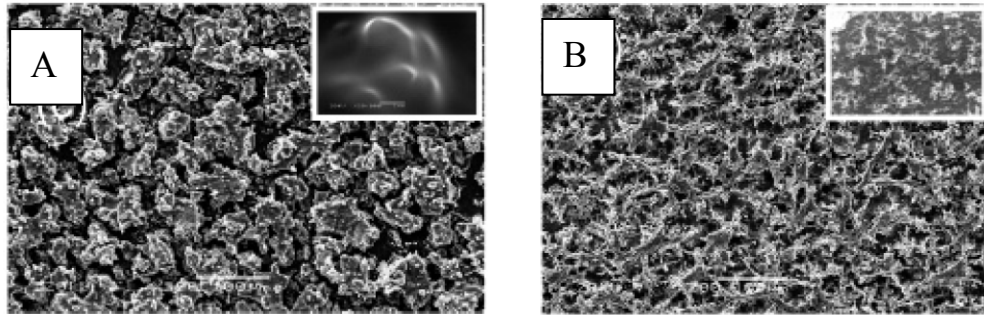


圖 2.19 鋁及鋁合金粗糙表面之 SEM 影像^[23]

(A) 覆蓋上 C₉F₂₀ 的鋁表面；(B) 覆蓋上 PDMSVT 的鋁合金表面

在製備這兩個在各 pH 值皆可達到超疏水性質的表面時，相對於前一篇文獻所使用的方法及材料，都較簡單也較便宜，因此可以期待此方法在生產及應用超疏水工業材料方面，會有大範圍的進步。



2.4 使用奈米粒子製造粗糙表面之文獻介紹

2.4.1 對使用奈米粒子製造粗糙表面的研究

表面疏水性對固體表面來說是一個極為重要的性質，此性質是由組成表面的化學物質及表面結構所決定，當使用的材料與水滴之間產生的作用力極小，而且表面也有適當的粗糙度時，表面疏水能力的增加是可被期待。

很多文獻中都提到只使用無機材料製造粗糙的超疏水表面，但由此方法所製備的表面可能會面臨到硬度大，可是韌性卻不夠的窘境；若是採用疏水性高分子輔以粒徑適當的無機粒子來製造粗糙表面的方法，仍可以得到極佳的超疏水性質，而且在於保護表面的效用也遠大於只使用高分子材料或是陶瓷材料，並具有較大的韌度及表面功能性，大大增加應用性。在此我們介紹 3 篇使用奈米粒子製造粗糙表面並配合高分子以製備超疏水表面的方法。

2.4.2 使用奈米粒子及矽氧烷化合物製備超疏水表面^[24]

2004 年日本慶應義塾大學 Seimei Shiratori 學者使用 Poly(acrylic acid) (PAA, M_w 90'000) 及 Poly(allylamine hydrochloride) (PAH, M_w 70'000) 及 3 種粒徑的 SiO_2 奈米粒子製備出粗糙表面，最後再使用矽氧烷化合物疊加在此粗糙表面上以製造超疏水表面。

首先將 3 種粒徑的 SiO_2 奈米粒子：7 nm (Si-7)、12 nm (12 nm) 及 30 nm (Si-30) 分別浸入 PAH 溶液中，使粒子表面吸附 PAH，製造表面被 PAH 所改質的奈米粒子 PAH-coated SiO_2 。而將改質過的奈米粒子沉積在矽晶圓表面之前，先在矽晶圓表面上以 PAH 及 PAA 重複的疊加 3 次此雙層高分子 (PAH/PAA)₃-coated Si，在接續的沉積奈米粒子步驟可以重複至 16 次。完成沉積後將粗糙表面放入 650°C 的高溫中 1 小時將 PAA 及 PAH 除掉，使表面只留下製造粗糙度的奈米粒子。

接下來將此粗糙表面浸入 Dichlorodimethylsilane (DCDMS)，即完成超疏水表面的製備。另外，將 DCDMS 塗佈在平坦的矽晶圓表面以作為粗糙、平坦表面疏水性的對照。DCDMS 平坦表面的水滴接觸角為 101°，沉積 10 次 Si-7 所製造出粗糙表面的水滴接觸角為 166°，並由圖 2.20 可以得到水滴在此表面的影像及此時粗糙表面的狀態。

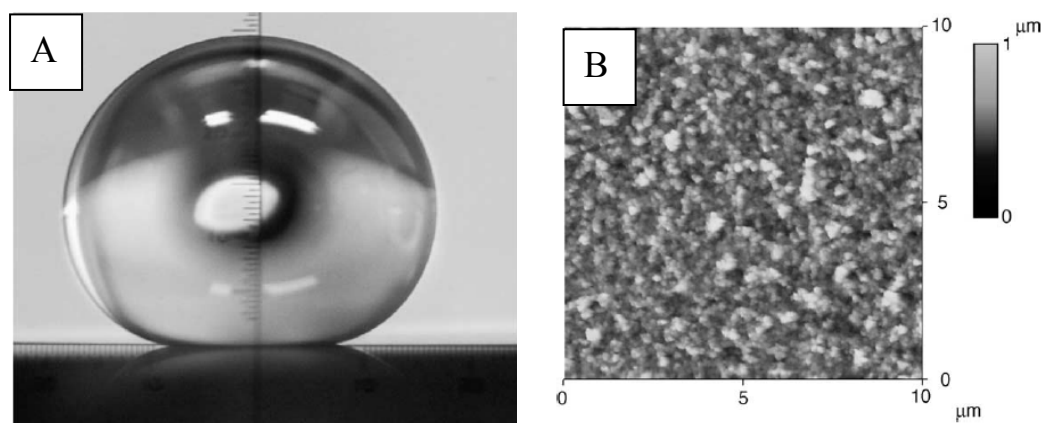


圖 2.20 使用 Si-7 沉積 10 次所製作粗糙表面之^[24]
(A) 水滴影像，表面接觸角為 166°
(B) AFM 表面影像

若是將 Si-7、Si-12 及 Si-30 分別沉積在表面上 5 次以製造粗糙度，再以 AFM 得到表面形態，並做高度分布分析 (Bearing analysis)，使用此種分析法可以得知表面縱深的分布百分比，當比較平均表面粗糙度 (Rms) 而無法獲得解答時，此分析法是極為有效的另一種解決途徑。所測得的表面形態影像及分析如圖 2.21，圖 2.21-A 是使用 Si-7 的表面，平均表面粗糙度是 58 nm，水滴的表面接觸角是 169°；圖 2.21-B 是使用 Si-12 的表面，平均表面粗糙度是 75 nm，水滴的表面接觸角是 165°；圖 2.21-C 是使用 Si-30 的表面，平均表面粗糙度是 79 nm，水滴的表面接觸角是 117°。三種表面都有相似的平均粗糙度，可是卻有極不同的表面高度分布及水滴接觸角，因此推測應該是由於表面粗糙程度分布不均所造成。高度分布在 50 至 300 nm 之間的比例是導致疏水性質的重大因素，在此範圍的比例愈高，那麼疏水性質就越好。再對照圖 2.21 即可發現，使用 Si-30 的表面在此範圍的比例極低，而使用 Si-7 及 Si-12 在此範圍的比例相對就高出許多，因此這 2 個表面的水滴接觸角便大於使用 Si-30 的表面。

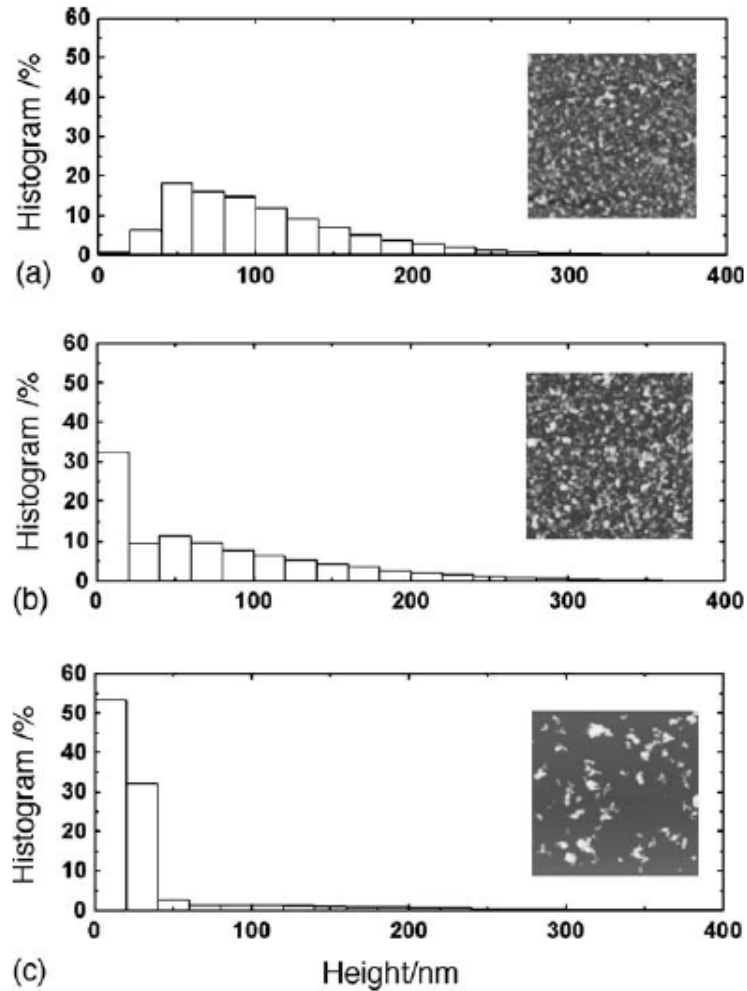


圖 2.21 沉積不同粒徑 SiO_2 之高度分布分析及 AFM 影像^[24]

- (A) 沉積 5 次 Si-7, Rms = 58 nm, 水滴表面接觸角： 169°
- (B) 沉積 5 次 Si-12, Rms = 75 nm, 水滴表面接觸角： 165°
- (C) 沉積 5 次 Si-30, Rms = 79 nm, 水滴表面接觸角： 117°

另外，文獻中還提到表面粗糙度與表面接觸角間的關係，由圖 2.22 可以得知，當粗糙度越大時，水滴的表面接觸角相對的也會比較大，即使不是呈現正比的關係，也絕非是無相關的。

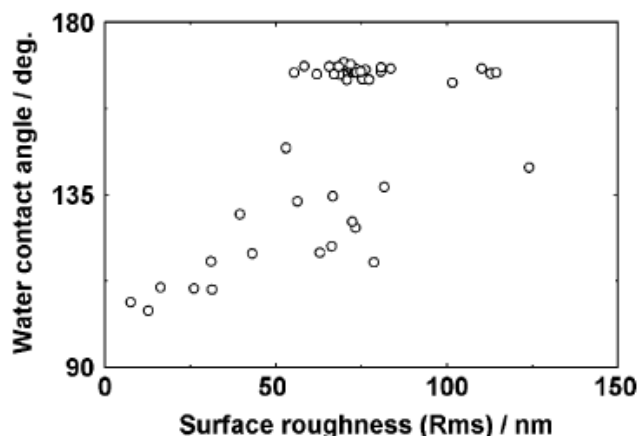


圖 2.22 平均表面粗糙度對於水滴表面接觸角之關係圖^[24]

雖然製備的步驟極為複雜，但卻也成功的得到超疏水表面，並且發現表面上奈米級的結構會使得水滴所接觸的固體比例減小而影響表面的濕潤性 (Wettability) 及疏水性 (Water-repellency)，也就是說表面的疏水性可藉由設計表面奈米結構而得到控制。

2.4.3 使用奈米粒子及含氟化合物製備超疏水表面^[25]

2005 年韓國浦項科技大學 Kilwon Cho 學者使用奈米級的 ZrO_2 及矽粒子，並配合高分子 Poly(acrylic acid) (PAA, M_w 240'000) 及 Poly(allylamine hydrochloride) (PAH, M_w 70'000) 在表面製造粗糙度，最後再使用含氟的材料。

粗糙表面的製備過程極為複雜，先將粒徑為 100 nm 且分散完全的 ZrO_2 浸入 PAA 溶液內，使 ZrO_2 表面被 PAA 所吸附，製造出表面被高分子所改質的奈米粒子 PAA-coated ZrO_2 。接著在矽晶圓表面使用 PAH 及 PAA 重複

的疊加 5 次此雙層高分子(PAH/PAA)₅-coated Si 之後，先疊上一層 PAH，接著再放入 PAA-coated ZrO₂ 溶液中，使被 PAA 所改質的 ZrO₂ 沉積到矽晶圓的最上層，最後將此表面放入 215°C 的高溫中 2 小時中使 PAH 及 PAA 進行醯胺化 (Amidation)，如此一來可增加表面的化學阻抗性，也完成粗糙表面的製備。

但如此繁複地將高分子及奈米粒子的沉積上矽晶圓表面的過程真的有必要嗎？由圖 2.23 的 SEM 影像可得知，有使用(PAH/PAA)₅ 的表面可讓奈米粒子的附著性比沒有使用(PAH/PAA)₅ 的表面還要高，因此這個前處理對於粗糙表面有其重要性；另外，因為整個粗糙表面的粗糙度是取決於沉積上 PAH 及 PAA-coated ZrO₂ 這個步驟重複的次數，由圖 2.23 的 SEM 影像也可以知道，這個步驟重複的越多次，那麼表面上被奈米粒子所覆蓋的區域便會增多。

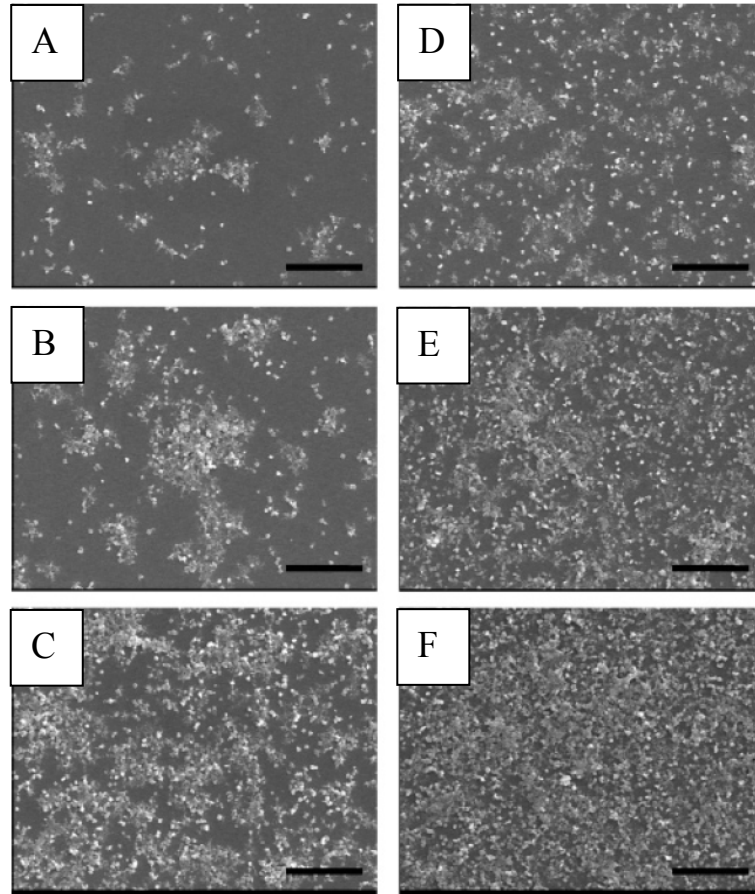


圖 2.23 粗糙表面之 SEM 影像 (Scale Bar : 3 微米)^[25]

(A) ~ (C) : 使用沒有 (PAH/PAA)₅ 之表面

(D) ~ (F) : 使用有 (PAH/PAA)₅ 之表面

(A) (D) : 沉積奈米粒子 1 次

(B) (E) : 沉積奈米粒子 2 次

(C) (F) : 沉積奈米粒子 5 次

此外，由圖 2.24 的 AFM 影像可發現，重複將奈米粒子沉積在表面上不但可以增加所覆蓋的區域，也會因為奈米粒子重疊而造成孔洞性結構，而此孔洞性結構所造成的粗糙度比用單層奈米粒子所得到的粗糙度更大，疏水效果相對的應該也會更好。由圖 2.25 表面接觸角整理可得知，PAH 的疏水性比 PAA 好的原因，推測是因為 PAH 的 NH_3^+ 易被 PAA 的負電端中和，疏水的長鏈端位於表面最上層，因此當最上層是 PAH 時的疏水性質較好。

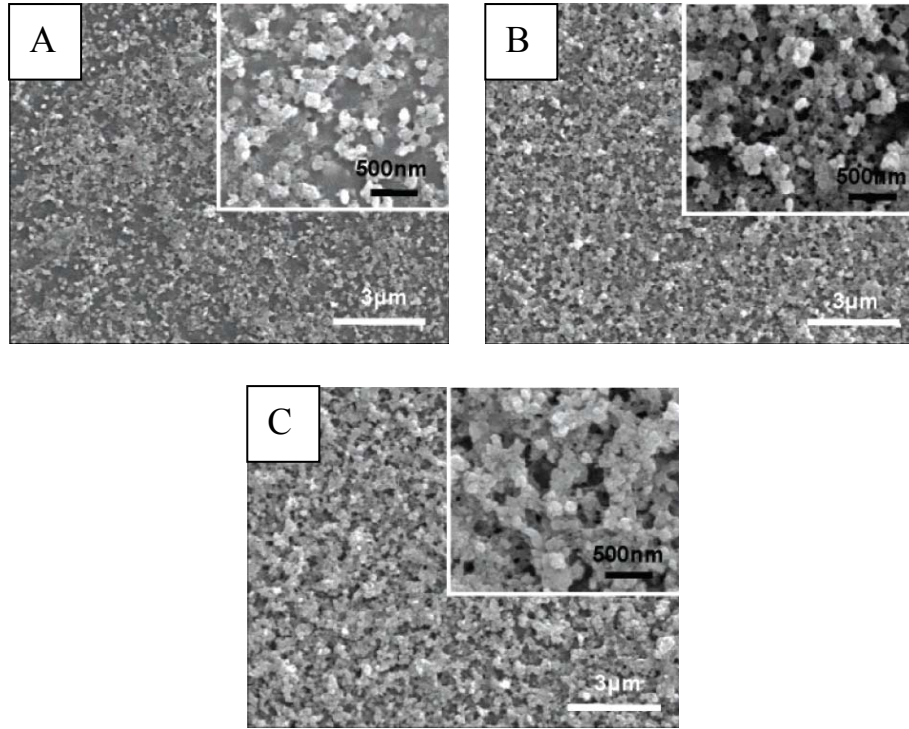


圖 2.24 沉積不同 ZrO_2 次數粗糙表面之 AFM 影像^[25]
 沉積 ZrO_2 次數 (A): 5 次; 10 次; (C): 20 次

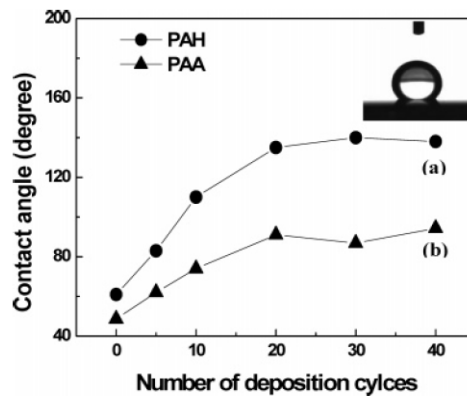


圖 2.25 沉積 ZrO_2 20 次後粗糙表面之表面接觸角及水滴影像^[25]

但不論粗糙表面的最上層是由 PAH 還是 PAA，水滴在表面上都不容易滑動，因此在粗糙表面上再沉積一層粒徑為 11 nm 的矽粒子後，使用 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorosilane (FDS) 改質表面，使表面可以成

為超疏水表面。再次使用粒徑更小的奈米粒子主要是想在原本的粗糙表面上有更小的粗糙度，由圖 2.26 的 SEM 影像可以觀察到，一旦使用粒徑為 100 及 11 nm 的兩種奈米粒子，在表面上會形成似蓮葉表面的微米-奈米雙層粗糙結構 (Micro-and nanoscale binary structure)，而此結構果然使水滴的表面接觸角如圖 2.27 增大至超過 170° ，滑動角小於 2° ，成為超疏水表面。

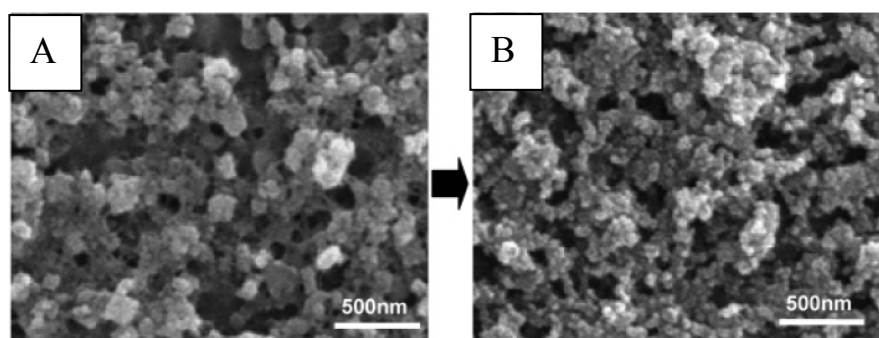


圖 2.26 沉積 20 次 ZrO_2 後粗糙表面之 SEM 影像^[25]
(A) 無沉積矽粒子 (B) 有沉積矽粒子



圖 2.27 經氟化後表面之水滴影像^[25]

經由重複將奈米粒子沉積至矽晶圓表面即可製造出一定的粗糙度，再疊加含氟系化合物即可完成超疏水表面的製備，相較於前一篇文獻將表面

放入高溫中將 PAA 及 PAH 除去只留下奈米粒子的表面，本篇文獻將 PAA 及 PAH 進行醯胺化的改良可增加表面的化學阻抗性，使表面的應用性更是增加。

2.4.4 使用奈米粒子製備超疏水表面^[26]

在同一時期的德國學者 A. Levent Demirel 則是使用 Polystyrene (PS, M_w 65'000) 及表面由甲基 (Methyl group) 改質具為疏水性質的奈米級矽粒子製造出超疏水表面。因不另外使用疏水化合物，所以製備過程較前兩者較簡單。

首先將 PS 配製成 2%、1% 及 0.5% 的溶液，再與矽粒子調整比例以製成粗糙表面，矽粒子的比例由 0% (即無矽粒子的 PS 平坦表面) ~100% (即全為矽粒子的粗糙表面)，此外再製作由甲基所覆蓋的表面 (即與矽粒子同表面性質的平坦表面)，以作為對照用。

圖 2.28 是水滴在 PS 平坦表面及全為矽粒子表面的影像圖，其中 PS 的水滴接觸角為 93° ，疏水性矽粒子的粗糙表面上水滴接觸角為 160° ，而表面性質與矽粒子相同的表面接觸角為 110° ，由此可以確認所使用的材料皆具疏水性。又因為使用此兩種材料所製造出的表面一定為粗糙表面，因此推測由不同比例的 PS 及不同比例矽粒子所混成表面的水滴接觸角應介於 $93\sim 160^\circ$ 。

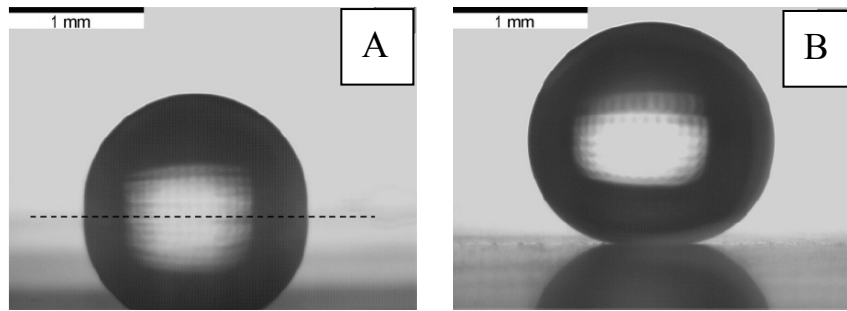


圖 2.28 表面之水滴影像^[26]

(A) 平坦的 PS 表面，接觸角為 93° ；

(B) 粗糙的砂粒子表面，接觸角為 160°

使用不同比例砂粒子所得到的表面接觸角換算成餘弦函數之後，與砂粒子的比例整理成圖 2.29，由此圖可以得知接觸角的變化有 3 個階段，以 PS 濃度為 0.5% 的來說，摻入砂粒子比例為 0~48.11% 是第一階段，在此階段表面接觸角的餘弦函數變動緩慢；當摻入砂粒子比例為 48.11~54.40% 進入第二階段，此階段表面接觸角的餘弦函數變動很大；最後摻入砂粒子比例為 54.40~100% 則是進入第三階段，表面接觸角的餘弦函數變動較第一階段稍大，但相較於第二階段的變動仍趨於平緩。

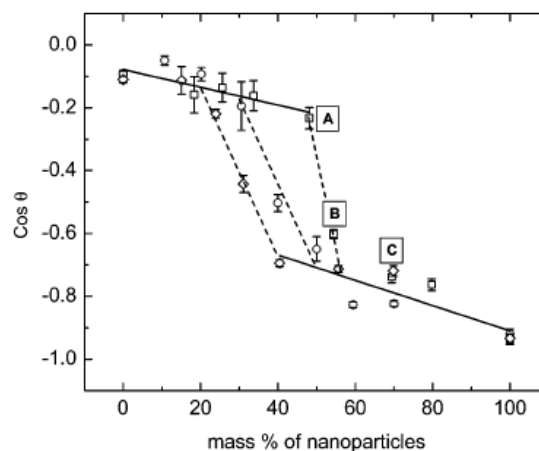


圖 2.29 不同比例砂粒子表面接觸角餘弦值與砂粒子比例之關係圖^[26]

菱形：PS 濃度 2%；圓形：PS 濃度 1%；方形：PS 濃度 0.5%

會有此 3 種表面接觸角的轉變，推測是與水滴所接觸的表面有關。因為所使用的 PS 及矽粒子本身都具有疏水性質，所以不管表面是以何種比例製成一定都具有疏水性質，只是因為矽粒子的疏水性質較 PS 好，因此摻入的矽粒子較多則疏水性質較好，由此即可以解釋為何表面接觸角的變化有 3 個階段。在第一個階段矽粒子使用的比例少於 PS，因此表面多為 PS，表面疏水性質也就與 PS 相似，表面接觸角變動不大；進入第二階段後，PS 與矽粒子在表面上的比例相當，因此有較明顯的競爭，當矽粒子的摻入比例增加，則表面就更趨於疏水；當矽粒子摻入比例漸漸增加，那麼表面的疏水性質就會轉變而與矽粒子相似，因此所得到的表面接觸角比第一階段大。整個表面疏水性質改善的原因在於表面上矽粒子所佔的比例增加。

另外表面粗糙度的改變也可以由圖 2.30 的 AFM 影像得知，圖 2.30-A 表示的是在圖 2.29 的 A 點，矽粒子的含量為 48.1%，圖中暗色區域是 PS，亮色區域才是矽粒子，平均表面粗糙度是 46 nm；圖 2.30-B 表示的是在圖 2.29 的 B 點，矽粒子的含量為 54.4%，平均表面粗糙度是 66 nm；圖 2.30-C 表示的是在圖 2.29 的 C 點，矽粒子的含量為 69.4%，平均表面粗糙度仍是 66 nm，但卻可以從圖 2.30-B、C 觀察得知，雖然平均表面粗糙度一樣，但是表面影像截然不同，圖 2.30-C 明顯可以看出矽粒子的分布較密集，表面較粗糙。

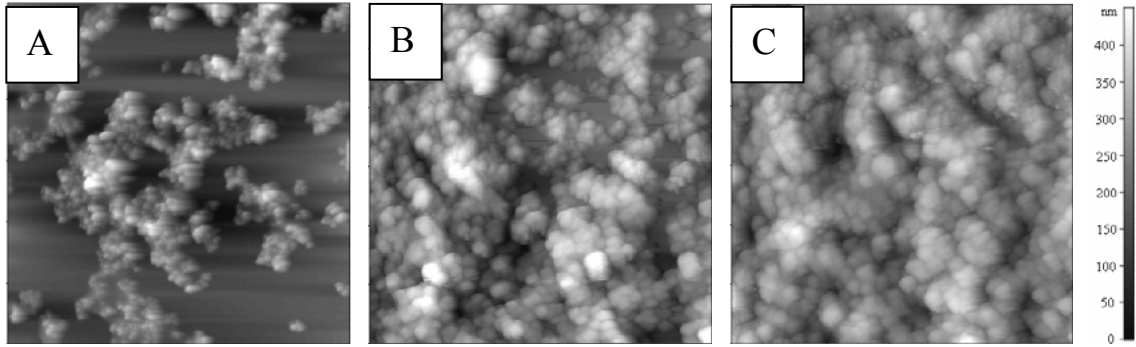


圖 2.30 不同濃度矽粒子及 0.5% PS 之粗糙表面之 AFM 影像^[26]

(A) 矽粒子濃度：48.11%；(B) 矽粒子濃度：54.40%；

(C) 矽粒子濃度：69.40%

此外將 PS 濃度為 1% 及 0.5% 分別摻入不同比例矽粒子所製成的表面遲滯角整理成圖 2.31，虛線是兩種比例的遲滯角動向，由此可看出 PS 濃度為 0.5% 的表面遲滯角變化與所摻入矽粒子的多寡並不成正比，甚至在矽粒子濃度達 80% 後，遲滯角還有下滑的現象，為何會有此現象發生？在解釋此現象之前，得先了解 Wenzel's Theory 及 Cassie's Theory 與遲滯角間的關係。

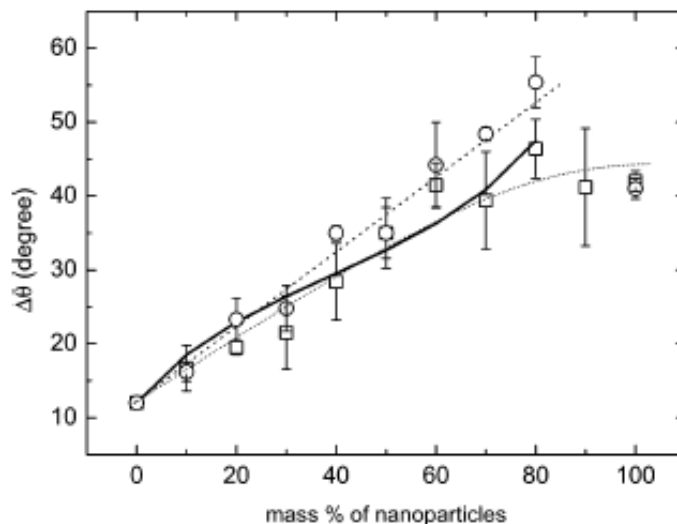


圖 2.31 不同比例矽粒子及 1%、0.5% PS 混合之表面遲滯角關係圖^[26]

圓形：PS 濃度 1%；方形：PS 濃度 0.5%

當遵循 Wenzel's Theory 的表面粗糙度增加時，表面會呈現更不均勻的狀態，因此遲滯角也會隨著增加；而若是遵循 Wenzel's Theory 的表面粗糙度增加時，表面上被侷限的空氣會增加，因此表面疏水性增加，如此一來遲滯角反而會減少。瞭解此兩種表面對於粗糙度的增加所帶來的影響之後，便可以知道圖 2.31 中 PS 濃度為 0.5% 的曲線在矽粒子含量為 80% 時的轉折點所代表的意義，這個轉折點正代表著粗糙表面正由遵循 Wenzel's Theory 轉變為遵循 Cassie's Theory 的表面。也由此可知，確認表面是否遵循 Cassie's Theory 除了可以藉由觀察水滴在表面的滑動情形，也可以藉由一連串的實驗來得知當矽粒子添加至何種比例，表面會轉變為遵循 Cassie's Theory。



2.5 Benzoxazine 及 Polybenzoxazine 介紹

2.5.1 Benzoxazine 及 Polybenzoxazine 概述

Benzoxazine 的基本結構是由苯環連結一含氧氮的雜環。在 1944 年由 Holly 及 Cope 兩位學者利用 Formaldehyde 與 *o*-Hydroxybenzyl amine 的縮合反應合成出 3,4-Dihydro-2H-1,3-benzoxazine^[27]，是一個單官能基的 Benzoxazine，在當時並沒有引起太大的注意。到了 1949 年，Burke 利用 Phenol、Formaldehyde 和一級 Amine 在不同莫耳數比下反應得到不同產物^[28]，如圖 2.32，當 Phenol : Formaldehyde : Amine 為 1 : 2 : 1 時，則會得到產物 A；若是莫耳數比為 1 : 1 : 1 時，則是會得到產物 B；但產物 B 在鹼性觸媒反應下，也可得到產物 A；而產物 A 在酸性環境下反應，也可得到產物 B，這就表示酸會促進 Benzoxazine 的開環聚合反應。

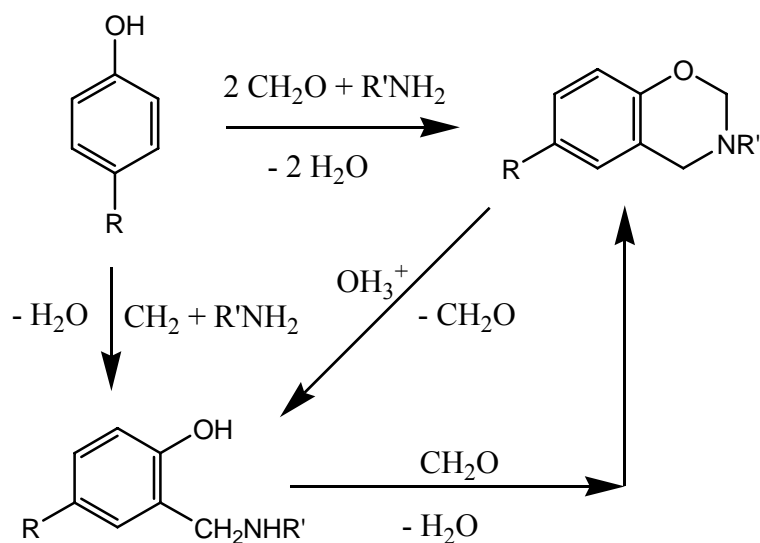


圖 2.32 Phenol、Formaldehyde 和一級 Amine 反應及所得產物^[28]

到了 1999 年，Ishida 發表了雙官能基的 Benzoxazine^[29]，此化合物的性質則與以往的單官能基 Benzoxazine 大大不同。單官能基 Benzoxazine 在聚合後會形成一個聚合度不高的線性高分子，機械性質不佳，應用上有很大的限制；而雙官能基的 Benzoxazine 在聚合後則是形成交聯型高分子，此結構會使得高分子結構更加穩定，也會使其具有良好的機械性質。

2.5.2 Benzoxazine 及 Polybenzoxazine 單體及高分子合成

根據 Ishida 文獻中所發表的方法可以合成出各種不同的 Benzoxazine 單體^[29、30]，再藉由加熱使之交聯成 Polybenzoxazine。

2.5.2.1 Benzoxazine 單體合成

單官能基的 Benzoxazine 如圖 2.33 可由 Phenol、Formaldehyde 及一級 Amine 以 1 : 2 : 1 反應而成^[31]；而雙官能基的 Benzoxazine 則如圖 2.34 可由 Bisphenol-A、Formaldehyde 及一級 Amine 以 1 : 4 : 2 反應而成^[31]。

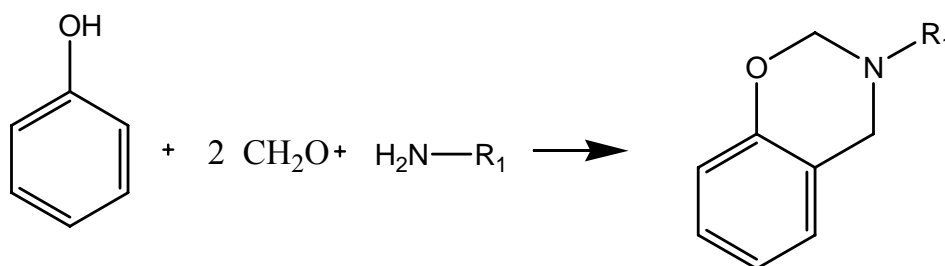


圖 2.33 單官能基 Benzoxazine 的合成^[31]

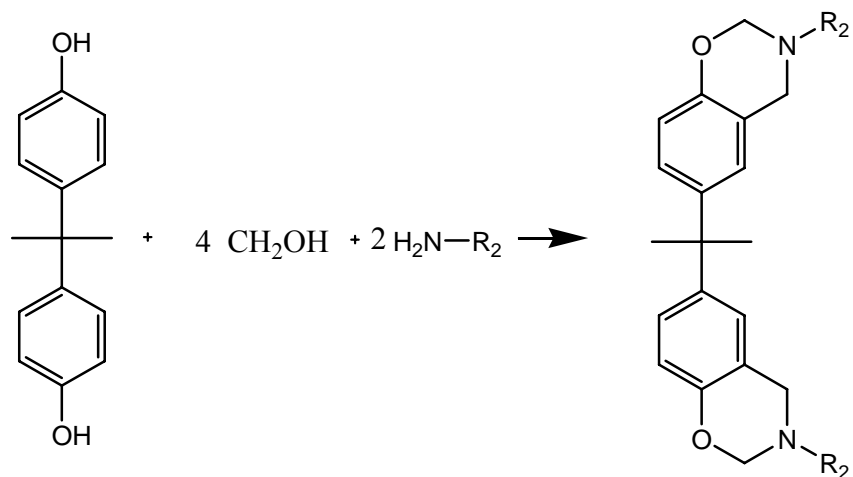


圖 2.34 雙官能基 Benzoxazine 的合成^[31]

2.5.2.2 Polybenzoxazine 高分子合成

Benzoxazine 單體受熱後會進行開環聚合反應^[31]，如圖 2.35，以 Mannich base bridge (-CH₂-NR-CH₂-)為連結，並產生在主鏈有上 OH 基的高分子。

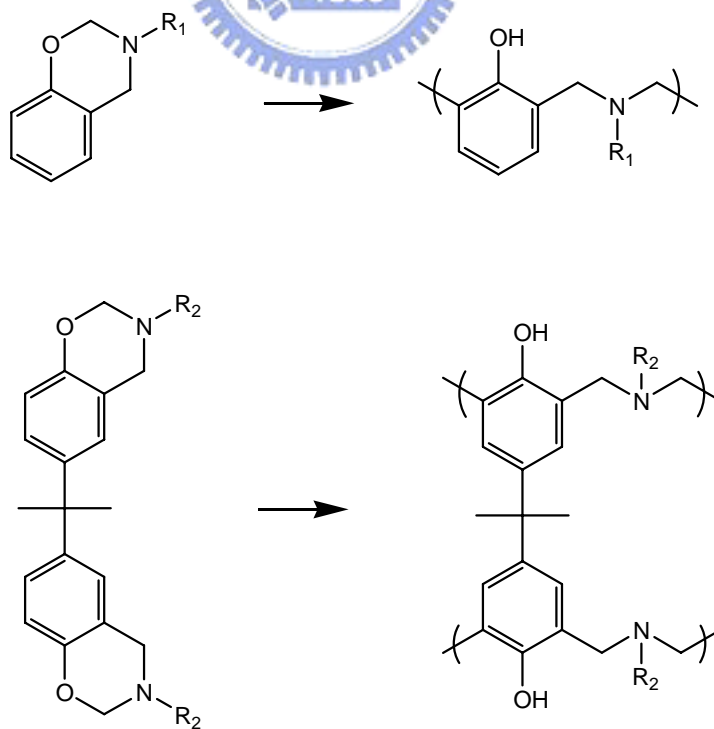


圖 2.35 單/雙官能基 Benzoxazine 的開環聚合反應^[31]

一般來說，Benzoxazine 具有自我催化聚合的特性^[32]，因此聚合時不需加入催化劑。但如果在開環聚合反應時，加入酸催化劑^[33]，那麼則可以把交聯的溫度從 160~220°C，降低成 130~170°C，更可增加使用範圍。

2.5.2.3 合成方法的改善

在合成方法上，Ishida 等人也做了很大的改善，一開始在 1994 年時是使用溶劑法^[29]進行合成，使用此方法則必須有兩個前提，第一是此溶劑必須可以完全溶解所有的反應物；第二是此溶劑不會對反應造成負面影響，例如產生過多的副產品。根據研究，合成 Benzoxazine 時若使用不同的溶劑，則對 Oligomer 及 Dimer 的形成會有不同程度的影響，相對的也會影響 Benzoxazine 單體的產率。

而 Ishida 在 1999 年發表不需用溶劑即可合成 Benzoxazine 的方法^[34]。此方法不但不會有選擇溶劑所帶來的問題，在工業合成上也因為減少步驟及原料而降低生產成本，更是因為沒有溶劑去除的問題而不會有廢溶劑處理的困擾。同時並使用 Paraformaldehyde 取代 Formaldehyde，因為 Paraformaldehyde 的反應性較高，因此更是可以把反應時間大大的縮短。

2.5.3 Benzoxazine 及 Polybenzoxazine 特性

因為 Benzoxazine 在開環聚合後會在主鏈部份產生 OH 基，結構與酚醛樹脂相近，因此被稱為 Phenolic-like Resin，常常被拿來跟酚醛樹脂相比較。

早期酚醛樹脂因為具有耐熱、良好的電子特性及火焰阻隔性，所以廣泛的被應用於電子、機械、塑膠構裝等等場合。此外，也會添加入玻璃纖維或是碳纖維，可以強化其機械性質，作為補強^[35]。但因為酚醛樹脂在合成材料的過程中，會產生鹽酸或是氯含量過高；另外在聚合的過程中，會產生 NH₃ 及高吸水性，這些都是酚醛樹脂在合成及應用上的缺點。

而 Polybenzoxazine 不但具有酚醛樹脂的優點，更是擁有優越的物理及機械性質^[31、36]，如在聚合時不會有小分子釋出、聚合後體積變化率趨近於零、低吸水性、低介電常數、高殘餘量 (Char yield)、高 Tg 及高熱穩定性這些特性，因此 Polybenzoxazine 被看好在未來幾年將有機會取代酚醛樹脂在電子業的地位。



2.5.4 BA-m Benzoxazine

2.5.4.1 BA-m Benzoxazine 合成

本研究所使用的 Benzoxazine 為 BA-m 型，合成反應如圖 2.36^[29]，在已經架好迴流系統的 500 ml 三頸瓶中先放入 80 ml Dioxane，接著再將 0.4 莫耳的 Formaldehyde 水溶液加入並攪拌，接著再將 0.2 莫耳已經溶在 20 ml Dioxane 的 Methylamine 緩慢加入，同時冰浴使溫度維持在 10°C 以下，並在攪拌 10 分鐘後加入 0.1 莫耳已溶在 100 ml Dioxane 的 Bisphenol-A，接著將溫度提高到 100°C 迴流反應 6 小時。

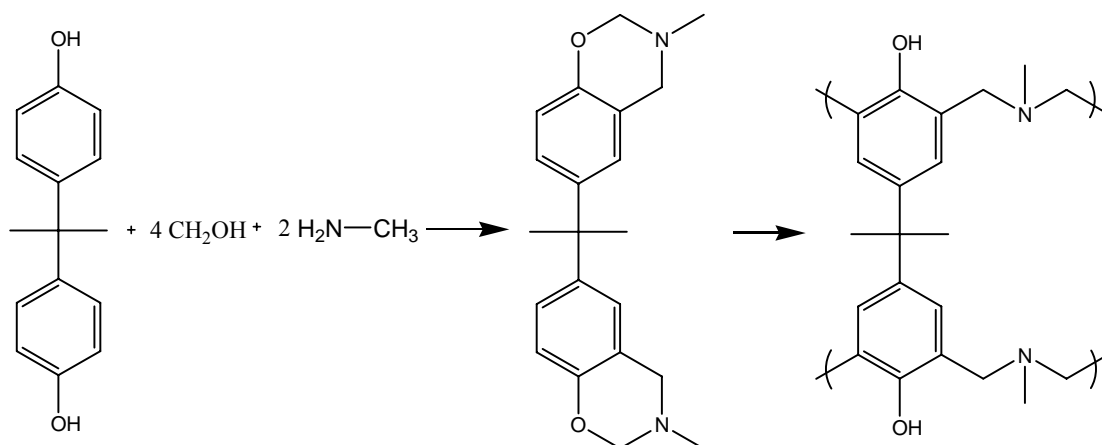


圖 2.36 BA-m 形式 Benzoxazine 合成^[29]

反應結束後，先將溶劑以減壓濃縮的方式去除，再加入 Ethyl ether 將反應所得到的化合物溶解，接著以去離子水萃取，目的是將沒有反應的 Formaldehyde 及 Methylamine 洗掉，然後用 Sodium sulfate 除水。最後使用 3N 的 NaOH 純化，並減壓濃縮去除 Ethyl ether 後，得到淡黃色，含有 BA-m Benzoxazine 單體、Dimer 及 Higher oligomer 產物。

2.5.4.2 BA-m Benzoxazine 結構鑑定

在結構鑑定部份，我們使用紅外線光譜儀 (FT-IR) 以鑑定其結構。圖 2.37 為 BA-m Benzoxazine 的 FT-IR 圖譜，在此圖譜可以得到由 Benzoxazine 結構上的資訊^[29, 37]，例如在 1322 cm^{-1} 及 1305 cm^{-1} 可以看到 CH_2 的 out-of-plane bending；在 1232 cm^{-1} 則有 C-O-C 的 asymmetric stretching；在 1159 cm^{-1} 觀察到 C-N-C 的 asymmetric stretching 及在 1029 cm^{-1} 的 C-O-C symmetric stretching。

但除了這些，還有兩個特徵峰更可以幫助我們觀察到 Benzoxazine 的合成，尤其是在分辨 Benzoxazine 有無行開環聚合反應。分別是 1498 cm^{-1} 有 C-C in-plane-stretching 及在 941 cm^{-1} 有 C-H out-of-plane deformation，這兩個特徵峰是來自於 Benzoxazine 上三取代苯環的結構。

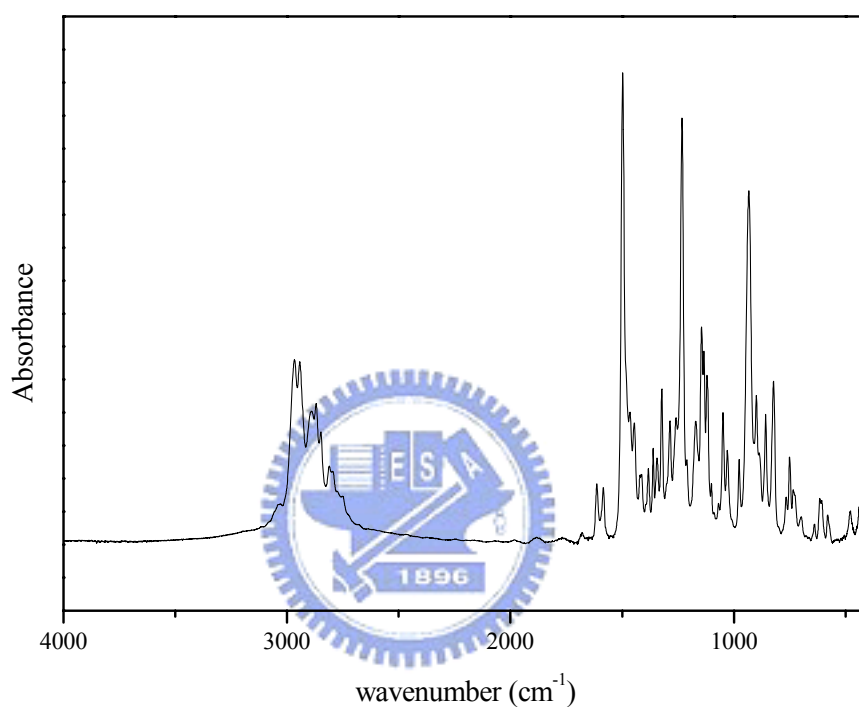


圖 2.37 BA-m Benzoxazine 的 FT-IR 圖譜^[29]

2.5.4.3 溶劑對 BA-m Benzoxazine 合成之影響

合成的同時也發現到，所使用的溶劑對產物中 BA-m Benzoxazine 的多寡有極大的影響，如表 2.1。當使用 Dioxane 為溶劑時，產物多為雙官能基的 BA-m Benzoxazine 單體；若是使用 THF 當溶劑，那麼會有較多的 Dimer 及 Higher oligomer 被形成；而選擇 Methanol 或是 Ethanol 當溶劑時，產物

幾乎都是可以溶在 THF 及 Dichloromethane 的 Higher oligomer；如果在 Methanol 加入 5~10 ml 的 Acetic acid，最後得到的產物會是無法溶在一般溶劑的交聯膠狀物 (Crosslinked gel)。因此，我們可以歸納出，當溶劑的極性增加時，BA-m Benzoxazine 單體的產率會降低。

表 2.1 改變溶劑對合成 BA-m Benzoxazine 的影響^[28]

溶劑	單體重量百分比 (GPC)	
	UV	RI
Dioxane	62	66
THF	35	38
Methanol	9	5
Methanol with acid	Crosslinked gel	

2.5.5 BA-m Polybenzoxazine

2.5.5.1 BA-m Polybenzoxazine 合成

合成 BA-m Benzoxazine 時會有 Dimer 及 Higher oligomer 產生，而此副產物則可以提供鄰位未被佔用的酚醛樹脂結構 (Phenolic structure) 使 BA-m Benzoxazine 可進行自身聚合反應，所以我們只要加熱即可進行開環聚合反應。另外，若是在反應中加入路易士酸當催化劑，也可以促進反應的進行。

2.4.5.2 BA-m Polybenzoxazine 結構鑑定

在此我們仍然使用紅外線光譜儀 (FT-IR) 鑑定及比較聚合前及後的結構變化。圖 2.38 為 BA-m Polybenzoxazine 的 FT-IR 圖譜，在此可以得到 BA-m

Benzoxazine 已交聯的訊息，在圖 2.37 中有三取代苯環的兩個特徵峰，但因為交聯後的 BA-m Benzoxazine 應為四取代基苯環，所以在 1498 cm^{-1} 及在 941 cm^{-1} 的訊號會減少，取而代之的會是在 1481 cm^{-1} 的特徵峰，此特徵峰代表的是苯環在鄰位有 Mannich base bridge (Ortho-substituted $\text{CH}_2\text{-NR-CH}_2$ bridge)。另外，因為 BA-m Benzoxazine 開環聚合後在主鏈部份會有 OH 基的產生，所以在 $2500\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 也可以看到有訊號的生成。由這四個特徵峰的消長，我們可以知道 BA-m Benzoxazine 已進行開環聚合的反應，並可以由此得知聚合的程度

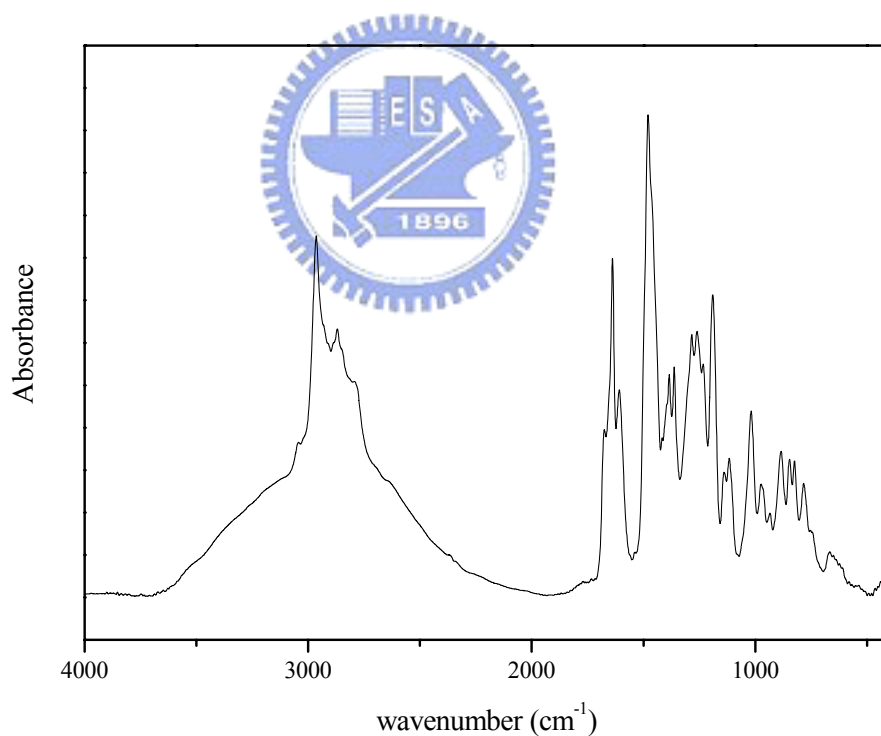


圖 2.38 BA-m Polybenzoxazine 的 FT-IR 圖譜^[29]

2.5.5.3 BA-m Polybenzoxazine 玻璃轉化溫度 (T_g) 量測

BA-m Polybenzoxazine 的玻璃轉化溫度 (T_g) 可由圖 2.39 的 DSC 圖譜得知，但根據量測條件的不同，所得到的 T_g 也略有不同，我們所使用的條件為氮氣流量為 40 mL/min，升溫速度為 20°C/min，此條件下 BA-m Benzoxazine 的 T_g 為 181°C。

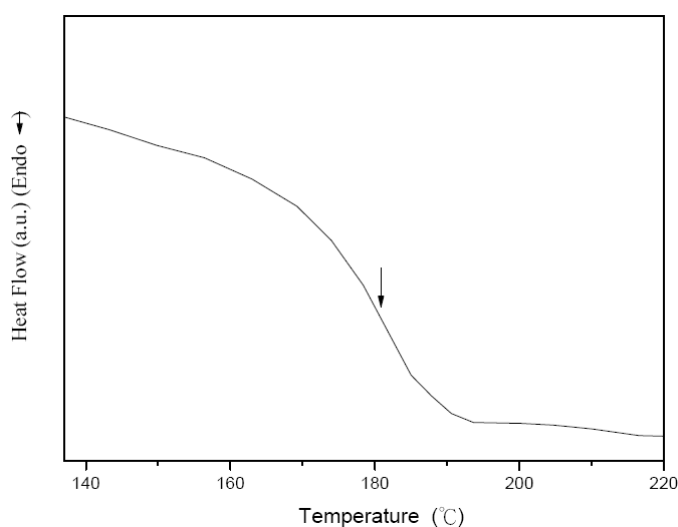


圖 2.39 BA-m Polybenzoxazine 的 DSC 圖譜

2.5.5.4 BA-m Polybenzoxazine 之疏水性質

江雷學者使用 Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) 研究表面性質時^[13]，發現當實驗溫度高於低臨界溶液溫度 (Lower critical solution temperature, LCST) 時，由 C=O 及 N-H 所形成的分子內氫鍵 (Intramolecular hydrogen bonding) 的比例會增加，水滴的表面接觸角也隨之增加；反之，當實驗溫度低於 LCST 時，分子間氫鍵 (Intermolecular hydrogen bonding)

的比例增加，此時水滴的表面接觸角減少。而 T. S. Chung 也在所發表的文獻中提出^[38]，以氟原子為主鏈的液晶高分子上有醯氨基 (Amide group) 的存在，則會引發強烈的分子間氫鍵，如此一來，水滴的表面接觸角便會劇增。由此兩篇文獻可以得到重要的訊息，即分子內及分子間氫鍵對表面的親疏水性有極重要的影響：比例較高的分子內氫鍵對疏水性有正面的影響。

由文獻可以得知^[39、40]，BA-m Benzoxazine 在交聯後，會產生如圖 2.40 中所示的 OH...N 的分子內氫鍵 (Intramolecular hydrogen bonding)。當在 210°C 的高溫中交聯時間越長，OH...H 的分子間氫鍵 (Intermolecular hydrogen bonding) 比例漸漸增加，進而取代分子內氫鍵，一旦分子間氫鍵比例增加，則表面的疏水性便會降低。並由文獻可知，為了使 BA-m Benzoxazine 有最佳的疏水狀態，交聯的條件應控制在 210°C 中一個小時。

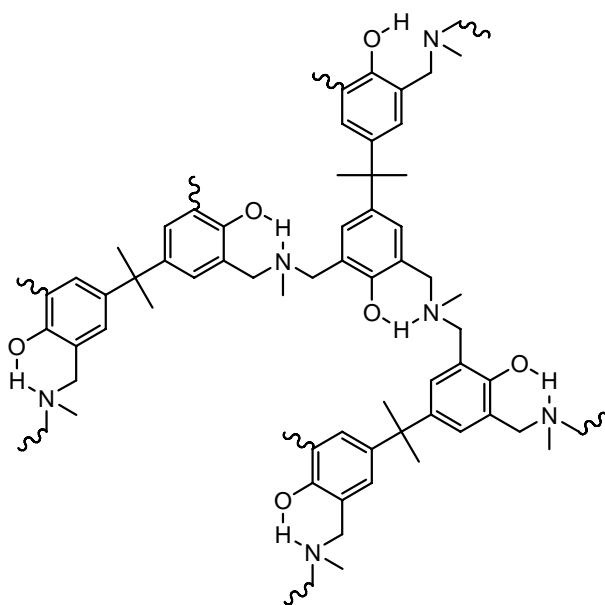


圖 2.40 BA-m Polybenzoxazine 分子內氫鍵示意圖^[40]

在此條件下所交聯完成的 BA-m Polybenzoxazine 表面，水滴在表面的靜態接觸角會由原本的 68.2° 變為 108.0° ，並且可在此表面滑落，也不會留下水痕，形成疏水的表面。因此本論文以 BA-m Benzoxazine 為使用材料輔以奈米粒子，以製備出超疏水表面。

